

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-218070

(43)Date of publication of application : 27.09.1986

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

(21)Application number : 60-059056

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1985

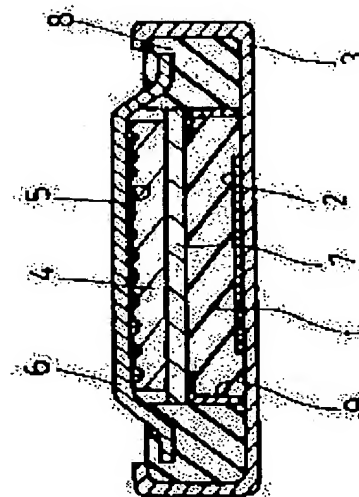
(72)Inventor : FURUKAWA SANEHIRO  
 UBUKAWA SATOSHI  
 MORIWAKI KAZUO  
 SO SHINJI  
 NAKATANI NORIO  
 AMEZUTSUMI TORU  
 FUJIMOTO MINORU  
 ISHIBASHI CHIKANORI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To suppress increase in internal resistance and improve storage performance by adding a specified magnesium compound to nonaqueous electrolyte of nonaqueous electrolyte battery using lithium or lithium alloy as a negative electrode.

**CONSTITUTION:** A cupric oxide positive electrode 1 is pressed against the inner bottom of a positive can 3 through a positive current collector 2. A lithium negative electrode 4 is pressed against the inner bottom of a negative can 6 through a negative current collector 5. In addition, a separator 7, an insulating gasket 8, and a positive inner can 9 are used to assemble a nonaqueous electrolyte battery. A nonaqueous electrolyte is prepared by dissolving 1.0mol/l of lithium perchlorate into the mixed solvent of propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane, and adding 0.01mol/l of magnesium perchlorate thereto. Magnesium ions in the electrolyte react with impurities or active sites in the positive electrode to suppress increase in open circuit voltage after storage.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**Best Available Copy**

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Best Available Copy**

THIS PAGE BLANK

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-218070

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月27日

H 01 M 6/16

7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液電池

⑯ 特 願 昭60-59056

⑰ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑱ 発 明 者	古 川	修 弘	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	生 川	訓	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	森 脇	和 郎	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	宗	慎 治	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	中 谷	紀 夫	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	雨 堤	徹	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 本	実	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	石 橋	親 典	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社			守口市京阪本通2丁目18番地
⑳ 代 理 人	弁理士 佐野 静夫			

明 細 書

1. 発明の名称 非水電解液電池

2. 特許請求の範囲

① リチウム又はリチウム合金を活性物質とする負極と、非水電解液と、正極とを備えるものであって、前記非水電解液に過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウムを添加したことを特徴とする非水電解液電池。

② 前記正極の活性物質が酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマスなどのように負極のリチウムと組合せて電池電圧が約1.5Vを示す金属化合物よりなることを特徴とする特許請求の範囲第①項記載の非水電解液電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明はリチウム又はリチウム合金を活性物質とする負極と、非水電解液と、正極とを備える非水電解液電池に関するものである。

(ロ) 従来の技術

非水電解液電池としては、二酸化マンガンを

フッ化炭素などを正極活性物質とする3V系が既に実用化されており、また例えば特開昭55-137869号公報に開示されているように酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマスなどを正極活性物質とする1.5V系も提案されている。

ところでこの種電池は負極活性物質として水分との反応性に富むリチウムを用いるため電池組立に際しては水分の混入を阻止するように工夫されている。しかしながら、電池保存中に外部から水分が侵入し、その水分とリチウムとが反応してリチウム極表面に水酸化リチウムよりなる絶縁被膜が生成して内部抵抗が上昇し、放電容量が低下するという問題があった。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は非水電解液電池の保存特性を改善することを主たる目的とする。

更に、本発明は特に酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマスなどを正極活性物質とする1.5V系電池の保存後の開回路電圧の上昇を抑制することを目的とする。1.5V系電池を組立てた場合、正極

中の不純物または活性な部分の影響で初期の開回路電圧は約3.0Vを示し、1.5V用の回路を組み込んだ機器を損傷する懸念がある。

そこで、従来では電池組立後、前処理放電を行なうことによって初期の開回路電圧の上昇部分をカットすることが一般に行なわれている。しかしながら、この電池を保存していると、また開回路電圧が上昇するという問題があった。

## (ニ) 問題点を解決するための手段

本発明はリチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極を備えた非水電解液電池において、非水電解液に過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウムを添加したことを特徴とするものである。

ここで過塩素酸マグネシウムの添加量は0.001 $\text{mol/l}$ ～0.01 $\text{mol/l}$ の範囲が、また塩化マグネシウムの添加量は0.0001～0.001 $\text{mol/l}$ の範囲が好ましい。

## (ホ) 作用

過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウム

ある。

而して電解液はプロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンとの混合溶媒に過塩素酸リチウムを1.0 $\text{mol/l}$ 溶解させ、さらに過塩素酸マグネシウムを0.01 $\text{mol/l}$ 添加したものをを用い、またセパレータはポリプロピレン不織布を用いて直径20.0 $\text{mm}$ 、厚み2.5 $\text{mm}$ の本発明電池(A<sub>1</sub>)を作成した。

## 実施例2.

実施例1における電解液において、添加剤としての過塩素酸マグネシウム<sup>に代る?</sup>或は塩化マグネシウムを0.001 $\text{mol/l}$ 添加することを除いて他は実施例1と同様の本発明電池(A<sub>2</sub>)を作成した。

第1図は本発明電池の縦断面図を示し、(1)は酸化第二銅正極であって、正極集電体(2)を介して正極缶(3)の内底面に圧接されている。(4)はリチウム負極であって負極集電体(5)を介して負極缶(6)の内底面に圧着されている。(7)はセパレータ、(8)は絶縁パッキング、(9)は正極内缶である。

を電解液中に添加すると、マグネシウムイオンがリチウム金属と置換しリチウム負極表面にリチウム-マグネシウム被膜が形成されることになり、その結果、例えば外部から水分が侵入してもリチウム-マグネシウム被膜によって水酸化リチウム絶縁被膜の生成が抑制される。

更に、またマグネシウムイオンが正極中の不純物や活性な部分と反応して、これらの存在に起因する保存後の開回路電圧の上昇を抑制することができ、特に1.5V系電池において有益である。

## (ヘ) 実施例

### 実施例1.

正極は、市販特級の酸化第二銅85重量%に導電剤としての黒鉛を10重量%、結着剤としてのフッ素樹脂粉末を5重量%を加えて充分混合した後、この混合物を約2 $\text{t/cm}^2$ の圧力で加圧成型して径15.0 $\text{mm}$ 、厚み1.1 $\text{mm}$ の成型体を得、この成型体を200～300℃の温度で熱処理したものである。

負極はリチウム板を約0.6 $\text{mm}$ の厚みに圧延し、このリチウム圧延板を径15.0 $\text{mm}$ に打抜いたもので

## 比較例

電解液としてプロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンとの混合溶媒に過塩素酸リチウムを1 $\text{mol/l}$ 溶解したのみで添加剤を加えないものを用い、他は実施例1と同様の比較電池(B)を作成した。

第2図はこれら電池を温度60℃、湿度90%の条件下で保存した時の内部抵抗の経時変化を示す。

また、第3図はこれら電池を組立後、理論容量の5%を前処理放電したのちの開回路電圧の経時変化を示す。

更に、第4図及び第5図は過塩素酸マグネシウム<sup>及び</sup>塩化マグネシウムの添加量を夫々種々変化させ、温度60℃、湿度90%の条件下で1ヶ月保存した後の内部抵抗を比較したものである。

第2図より本発明電池(A<sub>1</sub>)(A<sub>2</sub>)は比較電池(B)に比して保存後の内部抵抗の上昇が抑制されているのがわかる。この理由は本発明電池の場合、電解液に添加した過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウムのマグネシウムイオンがリチ

ウム金属と置換しリチウム負極表面にリチウム-マグネシウム被膜が形成されることになり、その結果、例えば保存時に外部から水分が侵入してもリチウム-マグネシウム被膜によって水酸化リチウム絶縁被膜の生成が抑制されるためであると考えられる。

また、第3図より保存後の開回路電圧の上昇が抑制されているのがわかる。この理由は過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウムのマグネシウムイオンが正極中の不純物や活性な部分と反応することによるものと考えられる。即ちリチウムは金属の中で最も卑な電位を有するものであり、正極中の不純物や活性な部分と局部電池を形成すると第3図の比較電池(B)のように高い開回路電圧を示すが、本発明電池の場合、リチウムより優先してマグネシウムが反応に関与するため開回路電圧の上昇を抑制することができるのである。尚、比較電池(B)の場合においてさえ、開回路電圧は約3.0V程度であるため、3.0V系の非水電解液電池においては特に支障はないが、1.5V系電池

においては極めて有害であるため、特に1.5V系電池において本発明は有益なるものである。

更に、第4図より過塩素酸マグネシウムの添加量としては $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ の範囲が、また塩化マグネシウムの添加量としては $0.0001 \sim 0.01 \text{ mol/l}$ の範囲が有効であることがわかる。

#### (ト) 発明の効果

上述した如く、リチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極を備えた非水電解液電池において、非水電解液に過塩素酸マグネシウム或いは塩化マグネシウムを添加することにより保存後の内部抵抗の上昇を抑制することができ保存特性を改善するものであり、その工業的価値は極めて大なるものである。

また、特に本発明は正極活性物質として酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマスなどのように負極のリチウムと組合せて電池電圧が約1.5Vを示す金属化合物を用いた電池に適用すれば、保存後の開回路電圧を因とする不都合も抑制するという付加的な効果も奏するものである。

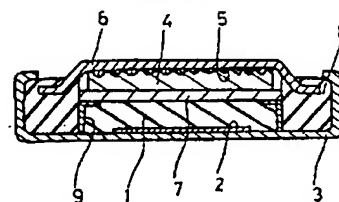
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の縦断面図、第2図乃至第3図は本発明電池と比較電池との電池特性比較図であって、第2図は内部抵抗と保存期間との関係を示す図、第3図は開回路電圧の経時変化を示す図、また第4図は過塩素酸マグネシウムの添加量と内部抵抗との関係を示す図、第5図は塩化マグネシウムの添加量と内部抵抗との関係を示す図である。

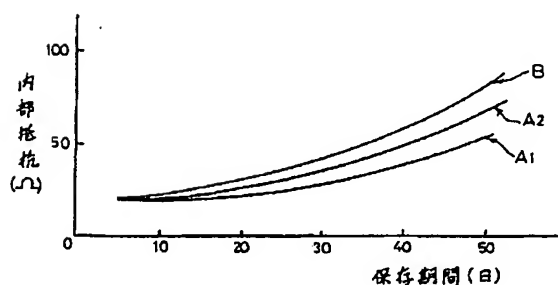
(1)…正極、(2)…正極集電体、(3)…正極缶、(4)…リチウム負極、(5)…負極集電体、(6)…負極缶、(7)…セパレータ、(8)…絶縁パッキング、(A<sub>1</sub>)(A<sub>2</sub>)…本発明電池、(B)…比較電池。

出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 佐野静夫

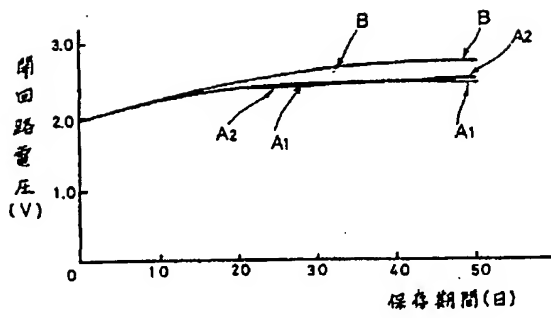
第1図



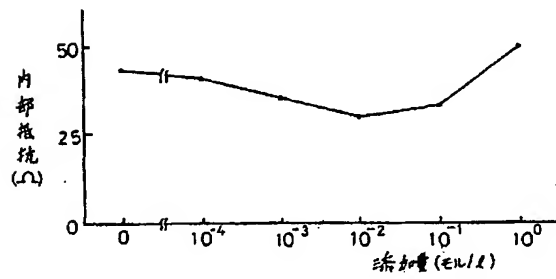
第2図



第3図



第4図



第5図

